Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Beitrag zur Kenntniss einiger Racemkörper.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Sonnabend, den 21. Juli 1900, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Israel Schlossberg.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Alexander Bienenthal,** Ingenieur-Chemiker.

Herr cand. phil. **Carl Kranich.**

Breslau 1900.
Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0070

Meinen lieben Eltern

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer 1899 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für die Anregung und freundliche Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch seinen Assistenten

Herrn Privatdocenten Dr. M. Scholtz

und

Herrn Dr. W. Herz

sage ich für ihre jederzeit freundlichen Ratschläge meinen besten Dank.

Die Meinung, dass Körper mit verschiedenen Eigenschaften auch notwendigerweise verschiedene Zusammensetzung haben müssten, ist infolge der Entdeckung von Liebig und Wöhler im Jahre 1823 aufgegeben worden.[1])

Sie fanden nämlich, dass cyansaures und knallsaures Silber prozentisch die gleiche Zusammensetzung besitzen, und Wöhler gelang im Jahre 1828 die denkwürdige Synthese des Harnstoffs durch Umlagerung des cyansauren Ammoniums.[2]) Zwei Jahre später stellte Berzelius die Thatsache fest, dass Weinsäure und Traubensäure gleich zusammengesetzt seien. Man suchte diese auffallende Erscheinung durch die Annahme zu erklären, dass die Anordnung der das Molekül konstituirenden Atome in dem einen Falle eine andere sei als in dem anderen, und man nannte solche Körper nach dem Vorschlage von Berzelius isomere Körper. Auch diese Erklärung genügte nicht mehr, als man die merkwürdigen Isomerien bei der Weinsäure und Aepfelsäure erkannte. Hier konnte man mit Hilfe der bis dahin bekannten Strukturformeln keine genügende Erklärung geben.

Die Isomeren unterschieden sich unter anderem durch verschiedene Einwirkung ihrer Lösungen auf das polarisierte Licht. Eine isomere Form drehte die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts, eine andere nach links und die dritte war inactiv.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 24, 264.

[2]) Jahresber. 11, 44.

Schon Biot, welcher die Ablenkung der Polarisationsebene durch eine Menge natürlicher organischer Substanzen, durch Terpentinöl, durch Lösungen von Zucker etc. beobachtete, erkannte von Anfang an, dass die Einwirkung der organischen Körper auf das polarisierte Licht zwar zu vergleichen wäre mit der Drehung des polarisierten Lichts durch krystallisierten Quarz, dass aber beide Erscheinungen in ihren Ursachen ganz verschieden seien.

Die Einwirkung der organischen Körper ist dem Moleküle, dem kleinsten Teilchen eigen, und hängt von seiner individuellen Constitution ab, während beim Quarz diese Erscheinung aus der Art der Anordnung der krystallisierten Teilchen entsteht. Erst Pasteur[1]) stellte den Satz auf, dass die Verschiedenheit der Rechts- und Linksweinsäure, sowie das Drehungsvermögen auf einer verschiedenen Anordnung und zwar einer räumlichen Anordnung der Atome im Moleküle beruhe. Er fand, dass gewisse Beziehungen der optischen Activität zur Krystallform bestehen und zwar, dass wenn ein Körper in Lösung activ ist, seine Krystalle sich nicht deckende Hemiëdrie zeigen, und dass zwischen dem Sinne der Hemiëdrie und dem des Rotationsvermögens stets eine Beziehung besteht. Pasteur nimmt an, dass Rechts- und Linksweinsäure nur deswegen verschieden seien, weil trotz der gleichen Zusammensetzung die Atome im Raume ganz verschieden gelagert seien.

Er äussert sich folgendermassen:

„Les atomes de l'acide (tartrique) sont ils groupés souivant les spries d'un hélice dextrosum, au placés aux sommets d'un tétraèdre irrégulier, ou disposés suivant tel au tel assemblage dissimétrique déterminé? Nous ne saurions repondre à ces questions. Mais cequine peut être l'objet d'un doute, c'est qu'ily a groupement des atomes suivant un ordre dissymétrique à image non superposable. Ce qui n'est pas moins certain, c'est que les atomes de l'acide gauche rea-

[1]) Comp. rend. 23, 535; 29, 297; 31, 480.

lisent précisement le groupement dissymétrique inverse celui ci.“

So genial und bedeutend der Gedanke Pasteur's auch war, konnte er nach der damaligen Auffassung der Strukturformeln nicht fruchtbringend sein. Es bedurfte einer weiteren Entwicklung der organischen Chemie, und, erst nachdem für eine grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen die chemischen Constitutionsformeln festgestellt waren, wurde es möglich, nach einem Zusammenhang der Anordnung der Atome im Moleküle und der optischen Activität zu suchen.

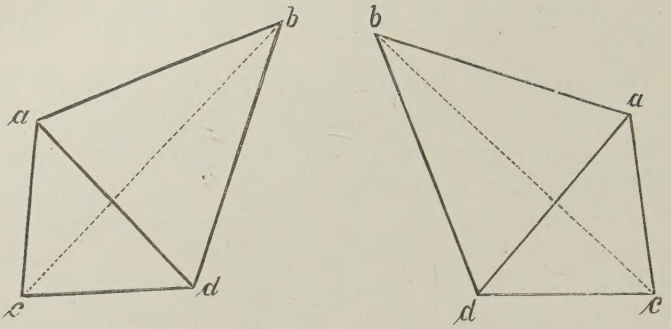
Van't Hoff und Le Bel gelang es im Jahre 1874 fast zu gleicher Zeit auf Grund des bis dahin bekannten Thatsachenmaterials die Frage, wie man sich die räumliche Configuration der Moleküle der Kohlenstoffverbindungen vorzustellen habe, aufzuklären.

Die Theorie, die sie nun aufstellten, nämlich die stereochemische Theorie, ist wohl eine der fruchtbarsten aller chemischen Theorien der letzten Hälfte unseres Jahrhunderts geworden.

Die Grundzüge dieser van't Hoff- Le Bel'schen Theorie sind kurz folgende:

Denkt man sich die vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms nach den Ecken eines regelmässigen Tetraëders gerichtet und hier durch vier einwertige Elemente oder Atomgruppen ersetzt, so wird das entstehende Gebilde jeder Symmetrieebene entbehren, sobald die vier mit dem Kohlenstoff (C) in Verbindung tretenden Elemente oder Gruppen von einander verschieden sind, so zwar, dass eine Verbindung C (a. b. c. d.) entsteht. Ein solches Kohlenstoffatom heisst „asymmetrisch“.

Nach Van't Hoff und Le Bel ist nun die optische Activität einer organischen Verbindung an das Vorhandensein eines solchen asymmetrischen Kohlenstoffatoms gebunden. Da jede solche Atomgruppierung C (a. b. c. d.) in zwei Formen auftreten kann, die sich wie Bild zu Spiegelbild verhalten,



so muss auch jede Verbindung, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, in einer rechts und einer gleich stark links drehenden Modification auftreten. Vereinigt man solche, sich wie Bild und Spiegelbild verhaltende optische Isomere mit einander, so z. B. gleiche Teile Rechts- (d) und Links- (l) weinsäure, so resultiert ein neuer Körper, in diesem Falle die Traubensäure, welche dann häufig andere Eigenschaften zeigen als die activen Componenten, nennt man racemische nach dem zuerst beobachteten Falle der Traubensäure (acide racémique). Da die Zahl der optischen Individuen heutzutage eine sehr grosse geworden und in Folge der eifrigen Bearbeitung gerade der Stereochemie noch erheblich zunehmen dürfte, hat die Frage, ob der bei der Vereinigung der rechts und links Modification entstehende inactive Körper racemischer Natur, oder nur ein Gemenge der beiden activen Componenten ist, in letzter Zeit von vielen Forschern eifrige Bearbeitung gefunden.

Ein Kriterium, ob bei der Vereinigung von rechts oder links Modification eine racemische Verbindung, oder nur ein Gemenge der activen Componenten entsteht, suchte schon Pasteur aus den physikalischen Eigenschaften der Verbindung abzuleiten. So stellte er an der Weinsäuregruppe charakteristische Merkmale der inactiven racemischen spaltbaren Paraform fest. Während die Traubensäure asymmetrisch krystallisiert, gehören die Krystalle der d- und l-Weinsäure dem monaklinen System an.

Auch aus den übrigen physikalischen Eigenschaften geht hervor, dass die Traubensäure ein selbständiges Individuum ist. In Wasser ist die Traubensäure bei weitem schwerer löslich als die beiden Weinsäuren, und ihr Schmelzpunkt ist wesentlich verschieden von dem der beiden activen Säuren. Erhitzt man Traubensäure auf 110°, so verliert sie das Kristallwasser und schmilzt dann wasserfrei bei 205 bis 206° unter Schäumen; die Weinsäure dagegen schmilzt rasch erhitzt schon bei 167—170°, also wesentlich niedriger als die Traubensäure.

In ihrem chemischen Verhalten unterscheidet sich die Traubensäure von der Weinsäure dadurch, dass sie in freier Form Chlorcalciumlösung fällt, was die activen Säuren nicht thun. Desgleichen weisen auch die Salze und Ester kleine Verschiedenheiten auf. Dieses Verhalten der racemischen Trauben- (und Aepfel-) säure wird auch heute noch, und zwar als ein ganz allgemeines, von jeder racemischen Verbindung gefordert.

Die Behauptung Pasteur's[1]) dass der Schmelzpunkt die racemischen Verbindungen immer höher legen müsse als die Schmelzpunkte der activen Formen, ist mit den jetzt bekannten Thatsachen nicht in Einklang zu bringen. Bei nachstehenden Körpern haben die inactive racemische Form, wie die beiden activen Componenten, den gleichen Schmelzpunkt.

Tropinsäure,[2]) Tyrosin, Phenyl-α-β-Dibrompropionsäure, Gulosephenylhydrazon, Manosephenylhydrazon, Galactonsäurephenylhydrazid; Camphen, gewöhnlicher Campher, Camphonsäure-Anhydride der gewöhnlichen Camphersäuren, Bromcamphersäureanhydride, Chlorcamphersäureanhydride, Phellandrennitrit. Trotzdem[3]) sind diese Verbindungen unzweifelhaft wahre racemische Körper. Auch giebt es optisch inactive Formen, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen als ihre Componenten.

[1]) Walden, Ber. 29, 1701.

[2]) „Handbuch der Stereochemie" von Bischoff und Walden.

[3]) Aschan 190, 206, 220. Ann. d. Chemie 246, 235.

Es sind dies etwa folgende:

Phenylanilin, Chlorbernsteinsäure, Brombernsteinsäure, Diacetyltraubensäuredimethylester; Galactose, Glucosidphenylhydrazon, Zuckersäuredoppelhydrazid, Mannoheptosehydrazon, Gulonsäurelacton, Mannoheptonsäurelacton, Tribenzalmannit, Hexabenzoylinosit, sämmtliche in der Zuckergruppe.[1]) Besonders zahlreiche Beispiele hat Wallach[2]) bei seinen Studien über die Terpene und Campher beigesteuert, z. B. in der Fenchongruppe: Fenchylalkohol, Fenchonoxim, α-Isoxim, Benzyliden- und Oxybenzylidenfenchylamin; in der Carvonreihe: das Carvontetrabromid, Carvontribromid und -α-Pentabromid; in der Limonenreihe: Dipenten-β-Nitrolanilid, Hydrochlorcarvoxim. Ferner ist das inactive Bornylacetat und -benzoat zu erinnern, sowie das inactive Sobrerol. Zu betonen ist noch, dass die citierten inactiven Körper meist eine deutliche ausgeprägte Krystallform haben und in einem anderen System wie die inactiven Isomeren krystallisieren, wie es z. B. die Untersuchungen von Liebisch und Wallach[3]) über die Carvongruppe und von Kipping[4]) und Pope über das Camphersulfosäureamid zeigen.

Angesichts dieser zahlreichen Repräsentanten, die als racemische Typen entweder den gleichen oder sogar einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen als die activen Componenten, dürfte man kaum von Ausnahmen reden, oder, mit anderen Worten, dürfte man schwerlich an der Allgemeingiltigkeit der Pasteur'schen Charakteristik für die Racemie fernerhin festhalten.

Auch die von E. Fischer[5]) angegebenen Kriterien der Racemie führen nicht immer zur Erkennung von Racemkörpern. Er fordert die Erhöhung des Schmelzpunktes, ferner verschiedenen Krystallwassergehalt und unter anderem veränderte verminderte Löslichkeit. Die Unzulänglichkeit

[1]) Ber. 27, 3225.
[2]) Ann. d. Chem. 272, 108; 286, 135. Ber. 24, 1595.
[3]) Ann. d. Chem. 286, 137, 141.
[4]) Journ. chem. Soc. 63, 571.
[5]) Ber. 27, 3225.

seiner Erkennungsmerkmale giebt er auch selbst mit folgenden Worten zu: „Jedenfalls bleiben trotz der verschiedenen Merkmale eine Reihe von Fällen übrig, wo die Racemie durchaus zweifelhaft ist.“

Ein bisher vollkommen neues Kriterium stellt Ladenburg[1]) auf: „Sobald es gelingt, die in Frage stehende Substanz, die wenigstens einen kleinen Ueberschuss der einen drehenden Modification enthalten muss, durch Behandlung mit inactiven Körpern in Fractionen von verändertem Drehungsvermögen zu verwandeln, liegt stets eine Verbindung vor.“ Er zeigte dies zuerst an dem von ihm synthetisch dargestellten Coniin, dessen racemische Natur er durch seine schönen und scharfsinnigen Versuche feststellte.[2]) Es gelang ihm nämlich durch partielle Fällung mit Kaliumcadmiumjodid schwach drehendes Links-Coniin in schwächer und stärker drehende Anteile zu trennen, welche Möglichkeit beweist, dass das Links-Coniin nicht mit Rechts-Coniin, sondern mit racemischem Coniin vermengt war, da doch enantiomorphe Körper stets die gleiche Löslichkeit besitzen und daher auch in Verbindung mit inactiven Stoffen nicht durch Krystallisation oder Fällung getrennt werden können. Aus diesen Versuchen folgerte E. Fischer,[3]) dass nur die racemische Natur der Jodcadmiumverbindung erwiesen sei, nicht aber die der abgeschiedenen Base und bezweifelte überhaupt die Existenz flüssiger racemischer Verbindungen.[4]) Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass zwei in Wasser kaum lösliche Körper sich nach oder während ihrer Entstehung verbinden könnten.

Auf die Existenz racemischen Coniin schloss ferner Ladenburg aus der Temperaturerniedrigung, die sich beim Mischen von Links- und Rechts-Coniin ergab. Diese Wärmetönung deutet, da das specifische Gewicht sich nicht ändert,

---

[1]) Ber. 27, 3065.

[2]) Ann. d. Chem. 247. — Ber. 27, 3065; 28, 164, 1991. — Ber. 30, 485; 32, 1822.

[3]) Ber. 27, 3224.

[4]) Ber. 28, 164.

auf eine chemische Veränderung hin, deren Product das racemische Coniin ist.

Ladenburg vermischte 4 g Links-Coniin, das einen Drehungswinkel — 6,3° zeigte und 2 g Rechts-Coniin vom Drehungswinkel 13,2°, deren Temperaturen gleich und gleich der Lufttemperatur waren.[1]) Er constatierte in der Zeit von einer halben Stunde eine Temperaturerniedrigung um 1,4°; dabei blieb das specifische Gewicht nach dem Mischen dasselbe, wie das der Componenten.

Auch der zeitliche Verlauf[2]) dieser Temperaturänderung deutet darauf hin, dass eine Zeit in Anspruch nehmende Reaction im Inneren des Gemisches vor sich geht; denn die Wärmetönung braucht zu ihrer vollen Ausbildung nicht weniger als eine volle halbe Stunde, während gewöhnliche Mischungswärmen sich momentan ausbilden.

Ladenburg stellte nun weiter eine Reihe von Versuchen an,[3]) aus welchen mit Bestimmtheit hervorging, dass beim Mischen von Flüssigkeiten, die chemisch nicht aufeinander einwirken, deren specifische Gewichte nahezu gleich sind, und die bei der Mischung keine oder ganz unbedeutende Kontractionen zeigen, keine oder nur sehr verschwindende Wärmetönungen entstehen. Also deutet eine Wärmetönung beim Vermischen von Flüssigkeiten, falls keine Veränderung des specifischen Gewichtes stattfindet, mit Bestimmtheit auf eine chemische Reaction. Den Einwand, dass beim Vermischen der zu bestimmenden Flüssigkeit mit dem Lösungsmittel gleichen specifischen Gewichtes eine Wärmetönung eintreten könnte, wies Ladenburg durch Versuche zurück.

Er vermischte racemisches Coniin mit verschiedenen Flüssigkeiten von gleichem specifischen Gewicht und beobachtete immer eine kleine Temperaturerhöhung und sogar eine Steigerung des specifischen Gewichtes. Da aber

---

[1]) loc. cit.
[2]) Ber. 31, 1851.
[3]) Ber. 28, 1991.

beim Vermischen des d- und l-Coniins (mit dem Lösungsmittel) eine Temperaturabnahme beobachtet wurde, so war die racemische Natur des inactiven Coniins bewiesen. Auch mit Hilfe der von Nernst und F. W. Küster[1]) verbesserten Formel der Löslichkeitsverminderung von in Wasser wenig löslichen Substanzen lässt sich beweisen, dass das von Ladenburg dargestellte Coniin eine racemische Verbindung ist.

Die angegebene Ladenburg'sche Methode zur Erkennung von Racemkörpern ist aber nicht allgemein anwendbar.

So stellten Kipping und Pope[2]) Gemische des nicht racemischen inactiven Natriumammoniumtartrat mit dem isomeren Dextrotartrat und des racemischen inactiven Natriumkaliumtartrats mit dem entsprechenden Dextrotartrat dar, und die Gemische wurden fractioniert krystallisiert. Es ergab sich in jedem Fall, dass der Ueberschuss des rechts drehenden Substanz-Salzes sich zuerst ausscheidet, während die Hauptmenge der äusserlichen kompensierten Stoffe in den Mutterlaugen bleibt.

In einem Anhange der Untersuchungen über Terpene und ätherische Oele, giebt Wallach eine interessante Zusammenstellung über die Aenderung physikalischer Eigenschaften racemischer Verbindungen im Verhältnis zu ihren optisch activen Componenten; er constatierte, wie oben schon erwähnt wurde, dass racemische Verbindungen bekannt sind, die niedriger schmelzen als die Componenten und sagt: „Racemische Verbindungen zeigen gern höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichlichkeit, als ihre Componenten. Es kann aber auch das Umgekehrte stattfinden.“[3])

Wallach untersuchte ferner gemeinsam mit Liebisch, die specifischen Volumina der von ihm so zahlreich dargestellten activen und inactiven Verbindungen und sie fanden die

[1]) Ber. 30, 485.
[2]) Proceending Chem. Soc. 1898/99, No. 199, 219.
[3]) Ann. d. Chem. 286, 140.

scheinbare Regelmässigkeit, dass die Vereinigung der optisch isomeren Körper zu einer krystallisierten racemischen Verbindung unter Contraction stattfindet.

Eine ähnliche Thatsache hat schon früher Marchlewski[1]) beobachtet. Er untersuchte auf volumetrischem Wege das Verhalten der rechts und links Weinsäure beim Vermischen in wässriger Lösung. Dabei zeigte sich, dass eine 10 – 14% Traubensäurelösung ein kleineres specifisches Volumen besitzt, als die entsprechende Weinsäurelösung und zwar beträgt die Contraction, nach den Versuchen von Liebisch, ungefähr 1%.

Walden[2]) prüfte an einer Reihe von festen Körpern, die in activer und inactiver Form von ihm hergestellt wurden, die Giltigkeit der ihm bekannten Erkennungszeichen der Racemie. Er untersuchte die Schmelzpunkte, die Löslichkeit, die Dichte, die elektrische Leitfähigkeit und die krystallographischen Charakteristika und fand, dass die inactiven Verbindungen nicht immer einen höheren Schmelzpunkt besitzen als die activen Componenten, dagegen giebt es viele Körper, die sich bezüglich der Schmelzpunkte sowie die Traubensäure und ihre Componenten verhalten. Die gleichen Abweichungen von der Traubensäureracemie beziehen sich auf die Löslichkeit: bald ist es die active, bald wiederum die inactive Form, welcher die geringere Löslichkeit zukommt. Dagegen besteht zwischen der Löslichkeit und dem Schmelzpunkt eine bemerkenswerte Beziehung, welche Walden folgendermassen formulierte:[3]) „In jeder Säuregruppe finden wir stets für die Form mit dem höheren Schmelzpunkt auch die geringere Löslichkeit, wobei es irrelevant ist, ob diese Form die active oder inactive ist.“

Wie oben schon gezeigt wurde, finden wir in der Litteratur eine sehr umfangreiche Schaar von inactiven

---

[1]) Ber. 25, 1556.
[2]) Ber. 29, 1698.
[3]) loc. cit.

(racemischen) Verbindungen, die entweder den gleichen oder einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als die activen Componenten, dass in all diesen Fällen nur Gemenge vorliegen sollten, erscheint im Hinblick auf die Anzahl weder glaubwürdig noch wahrscheinlich. Die Annahme, dass alle jene Verbindungen nicht wahre racemische Individuen, sondern inactive Gemenge seien, wird gewöhnlich begründet durch den Hinweis, dass nachgewiesenermaassen gerade bei Gemengen der Schmelzpunkt herabgedrückt wird. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Schmelzpunktsangaben derartiger organischer Gemenge meist grössere Intervalle umfassen, während ja die angeführten inactiven Körper glatte Schmelzpunkte besitzen. Tritt im ersteren Fall, z. B. bei Zusatz der links Brombernsteinsäure, zuerst ein allmähliches Erweichen, dann ein trübes Herunterschmelzen und schliesslich bei höherer Temperatur, als dem Sachmelzpunkt der inactiven Säure entspricht, ein Klarschmelzen auf, so beobachtet man im Fall der reinen inactiven Säure ein möglichst enges, nahezu plötzliches Erweichen und Schmelzen. Wenn man die inactiven Säuren als isomorphe Gemische betrachtet, so ist ihr Verhalten nicht ohne Weiteres damit in Einklang zu bringen. Im vorliegenden Fall hätten beide Bestandteile des Gemenges, d. h. die rechts- und links-Säure, denselben Schmelzpunkt, und der Minimalschmelzpunkt desselben würde ungefähr bei einer Mischung aus gleichen Teilen beider Antipoden anzutreffen sein, was mit den Thatsachen übereinstimmt.[1])

In Betreff der Löslichkeit solcher Gemenge gilt der Satz, dass für das Sättigungsgleichgewicht das Verhältnis zwischen festem Stoff und Lösung ohne Belang ist und die Lösung einfach in Bezug auf jeden der Bestandteile sich sättigt.[2])

Da die Löslichkeit der optischen Antipoden gleich gross ist, so ist zu erwarten, dass alsdann das inactive Gemenge

[1]) Zeitschr. Phys. Chem. 6, 601; 8, 576; 9, 649.

[2]) Ostwald, Stöchiometrie 1076.

die doppelte Löslichkeit besitzen wird. Diese Forderung trifft zu: für die inactive Chlorbernsteinsäure, deren Löslichkeitsverhältnis gegenüber den activen Formen 2 : 1 ist, für die inactive Mandelsäure mit 1,9 : 1, für die inactive Glutaminsäure mit 1,7 : 1. Für die nachstehenden Camphersäurederivate[1]) ergeben sich folgende Verhältnisse: für das inactive Camphersäureanhydrid beträgt das Verhältnis 1,6 : 1, für das inactive Chlorcamphersäureanhydrid 1,2 : 1, während beim inactiven Bromcamphersäurehydrid das Verhältnis auf 0,7 : 1 sinkt, trotzdem besitzen alle drei inactiven Anhydride nahezu denselben Schmelzpunkt wie die zugehörigen activen Componenten, weisen von diesen abweichende Krystallformen auf und repräsentieren wahre racemische Verbindungen. Es ist aus diesen Thatsachen zu ersehen, dass weder aus dem Schmelzpunkte — noch Löslichkeitsphänomen ein Schluss auf die racemische Natur eines Körpers gezogen werden kann.

Auch das Kriterium der Volumverminderung oder Dichtezunahme ist nicht massgebend. So fand Walden[2]) bei der Vereinigung der activen Componenten nachstehender Säuren eine Volumcontraction, bei der

i-Aepfelsäure	— 0,31
i-Camphersäure	— 5,7
i-Isocamphersäure	— 0,8
Traubensäure	— 1,34

dagegen trat eine Volumvergrösserung bei den folgenden Säuren auf:

i-Chlorbernsteinsäure	+ 0,43
i-Brombernsteinsäure	+ 0,91
i-Mandelsäure	+ 3,60
i-Glutaminsäure	+ 1,71

Hierbei fand Walden wiederum eine beachtenswerte Beziehung, welche zwischen dem Molekularvolumen und dem Schmelzpunkt besteht, nämlich, je kleiner das Mole-

[1]) Aschan, l. c. 190, 206, 220.
[2]) Ber. 29, 1704.

kularvolumen oder je grösser das specifische Gewicht dieser optischen Isomeren, um so höher liegt ihr Schmelzpunkt. Es sind stets dieselben Substanzen, welche bei der Bildung der racemischen Form eine Dilatation und parallel mit ihr eine Schmelzpunktabnahme und Löslichkeitszunahme erkennen lassen.

Wenn wir in allen diesen festen Stoffen einfache Gemische vor uns hätten, so wäre zu erwarten, dass die specifischen Gewichte dieser mechanischen Gemenge gleich denjenigen der Componenten wären. Ist dies nicht der Fall, so müssen wir annehmen, dass den veränderten Dichten auch neu gewordene Verbindungen entsprechen, d. h. dass im Fall einer Volumänderung, sei es eine Contraction oder Dilatation, die inactive Form eine wahre racemische Verbindung und kein Gemenge repräsentiert.

Diese Schlussfolgerung erscheint noch berechtigter, wenn wir die Dichten isomorpher Gemische ins Auge fassen, stellen sich doch bei diesen die Dichten als addilive Eigenschaften dar. Da nun nach den Messungen von Walden die rechts- und links- Stereomeren die gleichen specifischen Gewichte besitzen, so sollten einfachen Gemengen derselben auch dieselben Dichten zukommen, — wir haben aber gesehen, dass bei allen untersuchten inactiven Formen Abweichungen zu notieren sind.

Auch die Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit führten zu negativen Resultaten, da in jeder Säuregruppe die inactive (racemische) Form, als auch die activen Componenten dieselbe Affinitätsconstante haben. Hieraus darf gefolgert werden, dass sämmtliche inactive Electrolyte in wässeriger Lösung in die optischen Antipoden zerfallen sind, wie es an der inactiven Aepfelsäure und Traubensäure von Ostwald electrolytisch nachgewiesen worden ist.[1])

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass Stoffe, die in krystallographisch verschiedenen Formen auftreten, krystallo-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 552; 8, 600.

graphisch neue und selbständige Individuen darstellen, trotzdem sie nicht den Schmelzpunktgesetzen der Racemie gehorchen und demnach oft für Gemenge angesehen werden. Jedenfalls ist die verschiedene Krystallform der inactiven Körper ein sicheres Kriterium wahrer Racemie, unbekümmert um den Schmelzpunkt und die Löslichkeit.

Auch dieses Merkmal kann unter Umständen versagen, so krystallisiert z. B. das Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilid vom Schmelzpunkt 135—136° asymmetrisch und die inactive Form das Hydrochlor-Dipenten-Nitrolanilid, das bei 140—141° schmilzt, hat ebenfalls eine asymmetrische Krystallform. Die beiden Formen stimmen im Habitus und in den Winkeln nahezu überein.[1]) An der rechtsdrehenden, linksdrehenden und inactiven Urimidobernsteinsäure konnte kystallographisch kein Unterschied nachgewiesen werden.[2])

So gelangte Walden zu folgendem Kriterium für die Racemie:[3]) „Als wahre racemische Verbindungen kann jede inactive (aus der rechts- und links-Form bestehende) Substanz betrachtet werden, sobald sie eine von den activen Componenten verschiedene Krystallform aufweist, und eine verschiedene Dichte besitzt, parallel damit kommt ihr gewöhnlich auch ein verschiedener Schmelzpunkt und eine andere Löslichkeit zu."

Aus diesem geht hervor, dass Substanzen nun, welche alle diese Bedingungen erfüllten, wahre idealracemische Körper wären, wenn ich mich so ausdrücken darf. Aus den angeführten Beispielen aber ist zu ersehen, dass Körper, die sich als wahre racemische Verbindungen erwiesen haben, obiges Verhalten nicht zeigen. Auch ist dies kein Kriterium für flüssige racemische Substanzen.

Zu einem anderen Erkennungszeichen für racemische Körper dachte J. Traube,[4]) vermittelst des specifischen Gewichtes bezw. dem Molekularvolumen zu gelangen. Durch

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 18, 307.
[2]) Zeitschr. f. Kryst. 20, 621, 619.
[3]) Ber. 29, 1707.
[4]) Ber. 29, 1394.

seine Beobachtungen kam er zu dem Resultat, dass Molekularvolumen wie Molekulargewicht bei racemischen Körpern und den activen Componenten gleich oder annähernd gleich ist, so dass es ohne Unterschied ist, ob die inactive Form eine Verbindung oder ein Gemenge ist. Im übrigen behauptet er, dass die Gesammtheit aller physikalischen Eigenschaften, besonders Krystallform, Contraction, thermische Ausdehnung, Wärmetönung und Löslichkeit zur Entscheidung notwendig sind, ob man einen Racemkörper oder ein Gemenge der activen Componenten vor sich hat.

Kipping und Pope[1]) kommen auf Grund ihrer Untersuchungen über die Camphersäure und ihre Derivate und der von ihnen beschriebenen physikalischen und krystallographischen Eigenschaften der inactiven Substanzen und ihrer activen Isomeren, sowie andere Beobachtungen zu dem Schluss, dass man bei den äusserlich compensierten Substanzen neben den blossen Gemischen noch zwei Klassen racemischer Verbindungen zu unterscheiden hat:

I. Die eigentlichen racemischen Verbindungen vom Typus der Traubensäure;

II. Die Pseudoracemischen, die aus einer Verwachsung von gleichen oder annähernd gleichen Teilen zweier einander enantimorpher Componenten bestehen, von denen jeder seinen charakteristischen Typus der Krystallstruktur bewahrt, jedoch so mit dem anderen verwachsen ist, dass sie ein Krystallindividuum von nicht homogener Struktur bilden. Inactive Krystalle sind entweder den activen Krystallen sehr ähnlich, oder sehr von ihnen verschieden, Mittelformen treten aber nicht auf. Auch aus Gründen der Theorie der Krystallstrukturen folgt, dass optisch active und racemische Krystalle nicht identisch, aber unter Umständen sehr wenig verschieden sein können, wenn die inactiven Krystalle aus abwechselnden Schichten aufgebaut sind. Der Schmelzpunkt einer äusserlich compensierten Substanz lässt keinen sicheren Schluss auf ihre Natur bei gewöhnlicher Temperatur zu,

[1]) Proceedings Chem. Soc. 1896/97 No. 181, 135.

weil bei der Erwärmung durch Umlagerung ein blosses Gemisch zu einer racemischen Verbindung werden kann und umgekehrt, wenn die Temperatur fällt. Auch die Löslichkeitsbestimmung ist kein Mittel, zwischen den drei Klassen äusserlich compensierter Substanzen zu unterscheiden.

Kipping und Pope [1]) sind der Meinung, dass nur die krystallographische Untersuchung Aufschluss geben kann, ob eine racemische Verbindung oder ein Gemenge der activen Componenten vorliegt.

Die Existenz von racemischen und pseudoracemischen Verbindungen ist sogar von Pasteur bei der Spaltung des Ammoniumbimalats beobachtet, aber nicht richtig erkannt worden, wie aus seiner Mitteilung hervorgeht:[2])

„Beim Einengen der Lösung von inactivem Ammoniumbimalat können zwei verschiedene Krystallisationen erhalten werden. Diejenige, welche sich zuerst bildet, entspricht der Form und Zusammensetzung nach dem activen Bimalat, nur zeigt dies inactive Bimalat keine hemiëdrische Flächen. Wird die überstehende Mutterlauge abgegossen und sich selber überlassen, so bilden sich alsbald neue Krystalle, die sich in einigen Stunden zu grossen, vollkommen durchsichtigen Individuen entwickeln."

Das zuletzt auskrystallisierte Salz wurde von Kernick[3]) untersucht und als ein wahres Racem erkannt; auch fand er eine Umwandlungstemperatur von 74,6 ° oberhalb welcher nur Gemische von Rechts- und Links-Malat existieren.

Van't Hoff[4]) und Dawson untersuchten eingehend das zuerst krystallisierende Salz und nahmen an, dass die Temperatur, bei welcher die von ihnen als pseudoracemisch angenommene Modification aus dem hydratischen Racemat entsteht, verschieden sein sollte von der von Kernick gefundenen, da es sich im letzten Falle um Spaltung in die optisch Antipoden, also um eine ganz andere Umwandlung

[1]) loc. cit.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. 34, 46.
[3]) Ber. 30, 1749.
[4]) Ber. 31, 529.

handelt. Es wurde festgestellt, dass die Umwandlungstemperaturen die gleichen waren und war daraus zu schliessen, dass nur ein Gemisch der activen Componenten vorlag. Aus den Schmelzpunktbestimmungen konnte nicht sicheres festgestellt werden. Das inactive Racemat schmilzt bei 158°, die Links- und Rechts-Mischung bei 146°, bei der zweiten inactiven Form wurde für den Schmelzpunkt als höchster Wert 154° gefunden. Durch Umkrystallisieren gelang es, grosse, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten. Ein solcher wurde direct auf seine Activität unter Benutzung des die Drehung stark vermehrenden Ammoniummolybdats, untersucht. Dieser 6,9 Milligramm schwere Krystall hat bei Zusatz von 0,04 g Ammoniummolybdat in 10 ccm Lösung eine Rechtsdrehung von 0,314°. Da 10,9 Milligramm Linksbimalat in dieser Lösung 0,891° Rechtsdrehung zeigen, entsprach also der untersuchte Krystall einer Mischung von etwa $^3/_4$ Links- und $^1/_4$ Rechtsbimalat. Dieses Vorliegen einer Mischung stimmte auch dem ganzen Habitus überein, da die betreffenden Krystalle zwar der Hauptform nach activem Bimalat entsprechen, jedoch auf den Flächen immer Unebenheiten und Streifungen zeigen, die von Verwachsung mit etwas entgegengesetztem activem Material herrühren können. Es ist damit erwiesen, dass diese pseudoracemischen Krystalle nur Gemische sind.

Van't Hoff gelangt zu dem Schlusse, dass die Spaltungstemperatur durch einen Schnittpunkt der Löslichkeitscurven von Racemat und dem Gemisch der activen Componenten bestimmt wird, sodass man zu diesem Zwecke die Löslichkeitcurven von Racemat einerseits und vom Gemisch der activen Körper andererseits festzustellen hat. Selbstverständlich ist, falls die Racematspaltung beim Erwärmen stattfindet, wie beim Ammoniumbimalat, die Löslichkeit des Racemats oberhalb dieser Umwandlungstemperatur die grössere, unterhalb die kleinere. Der umgekehrte Fall tritt ein, wenn die Racembildung bei höherer Temperatur erfolgt wie die Spaltung. Ein Beispiel liefert das Natriumammonium-Links- und Rechts-Tartrat, das sich gerade beim Erwärmen

oberhalb 27° racemisiert. Lösungen, die an activen Substanzen und Racematen gesättigt sind, bieten ein geeignetes Merkmal für die Spaltungstemperatur, da dieselben, falls es sich um Racemat handelt, überschüssiges actives Salz enthalten, also activ sind, sonst nicht, während der relative Ueberschuss mit der jeweiligen Entfernung von der Umwandlungstemperatur ansteigt.

Aus diesem Verhalten der an inactivem und überschüssig zugesetztem Material gesättigten Lösung glaubt van't Hoff eine einfache Methode Umwandlungstemperaturen bei racemischer Spaltung aufgefunden zu haben.

Eine einfache und vollständige Lösung der Frage, ob eine inactive spaltbare Substanz ein Gemenge der activen Componenten oder eine racemische Verbindung sei, hat Ladenburg [1]) und ziemlich gleichzeitig Bakhuis-Roozeboom [2]) angegeben. Der erstgenannte Forscher äussert sich über diesen Punkt folgendermassen: „Zur Entscheidung, ob eine inactive spaltbare Substanz eine racemische Verbindung oder ein Gemenge der inactiven Componenten ist, bestimmt man die Löslichkeit der Substanz ohne und mit Zusatz einer kleinen Menge des einen activen Componenten bei derselben Temperatur und denselben Lösungsmitteln. Sind die Löslichkeiten verschieden, so liegt eine racemische Verbindung, sind sie gleich, ein enantimorphes Gemenge vor." Es kann jedoch vorkommen, dass die Löslichkeit der racemischen Verbindung durch Zusatz des einen der Componenten eine Verminderung erfährt, die zufällig gerade durch die Menge der gelösten Componenten compensiert wird. Für derartige Fälle giebt Ladenburg ein ebenso einfaches Mittel an. Man untersucht die Lösung auf ihre optischen Eigenschaften, ist sie optisch activ, so liegt zweifellos eine racemische Verbindung vor, im anderen Falle ein enantimorphes Gemenge. Dieser Satz gründet sich auf die von van't Hoff aufgefundene Thatsache, dass die Löslichkeit eines Racemates,

---

[1]) Ber. 32, 864, 1822.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 494.

dessen Temperatur höher ist als seine Umwandlungstemperatur, durch Zugabe eines der Componenten nicht beeinflusst wird. Mit Hilfe dieser Sätze hat Ladenburg bei einer Reihe von Körpern Untersuchungen ausgeführt, bei denen mit den bis jetzt vorgeschlagenen Methoden eine Entscheidung, ob sie ein Gemenge oder ein Racemat seien, noch nicht getroffen worden war. Obgleich die Anwendung dieser Methode bei festen Körpern vollkommen einwandsfrei ist, bleibt sie bei Flüssigkeiten nicht allgemein brauchbar.[1]) Diese letzteren verhalten sich nämlich analog den pseudoracemischen Mischkrystallen so, dass sich die flüssigen Rechts- und Links-Körper in allen Verhältnissen mischen können und somit eine continuierliche Lösungscurve bilden. Aus diesem Grunde stellt sich nun die eine flüssige Phase bei Gegenwart des racemischen Körpers einer optischen Antipoden mit dem Lösungsmittel ins Gleichgewicht. Nur wenn die inactive Mischung ganz aus racemischen Molekülen besteht, in welchem die Lösungscurve durch das Auftreten von zwei continuierlichen Mischungsreihen einen Knik erhält, kann man die racemische Natur des gelösten Körpers mit dieser Methode bestimmen; ein Kriterium, das aber selbst bei der geringsten Spaltung des racemischen Körpers in seine Componenten in der Lösung versagen würde.

Was die Krystallstruktur der krystallisierten Racemate anbelangt, so muss man sich dieselben, insoweit sie chemisch homogen sind, entweder aus identischen racemischen Molekülen aufgebaut denken, oder aber man muss annehmen, dass die Krystalle durch Ineinanderstellung zweier enantimorpher Punktsysteme zu Stande gekommen sind, deren eins durch Rechts-Moleküle, das andere durch Links-Moleküle gebildet wird. Von den gelösten Racemkörpern wissen wir jedoch, dass sie mehr oder weniger oft sehr weitgehend und praktisch vollständig in die Componenten zerfallen, also homogen sind.

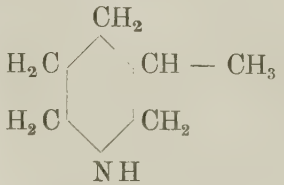
Man findet demnach bei den Racematen ganz dieselben

[1]) Ber. 32, 2175.

Beziehungen wieder, die man bei Doppelsalzen, welche Krystallwasser, Krystallbenzol u. s. w. enthalten und den associerenden Substanzen überhaupt ganz allgemein antrifft, deren quantitatives Bestehen, deren chemische Homogenität an den krystallisierten Zustand gebunden ist und die man deshalb als Krystallstrukturverbindungen (nach Küster) bezeichnet. Man wird deshalb nicht fehlgreifen, wenn man das Zustandekommen der Racemkörper denselben Kräften zuschreibt, welche auch bei der Bildung der anderen Krystallstrukturverbindungen eine Rolle spielen. Nicht der Bindung chemischer Valenzen dürften derartige Gebilde ihr Dasein verdanken, sondern dem Umstande, dass sich im Kampfe ums Dasein von den möglichen und deshalb in der Lösung vorhandenen Molekularcomplexen die in sich am besten abgeschlossenen und deshalb beständigsten am ehesten bis zu der zur Abscheidung erforderlichen Concentration anreihen und dann durch Abscheidung erhalten bleiben. Molekularcomplexe werden nun im Allgemeinen als um so beständiger angesehen, je symmetrischer sie sind, deshalb werden Moleküle, die vollständige Spiegelbilder sind, am leichtesten zu solchen Complexen zusammentreten, während die Neigung zur Bildung letzterer geringer und mehr eine zufällige werden wird, je mehr die Moleküle aufhören, vollständige Spiegelbilder zu sein. Ganz analogen Verhältnissen begegnet man ja auch bei den isomorphen Körpern.

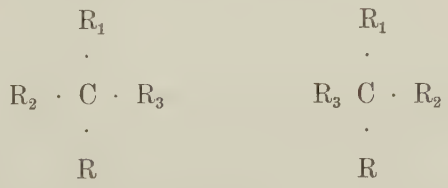
Ladenburg war es vorbehalten, solche Beispiele aufzufinden und diese Erscheinung aufzuklären.

Als derselbe nämlich im Jahre 1893 die Spaltung des β-Pipecolins,[1]) eines Körpers, der ja auch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und daher in zwei verschiedenen optischen Modificationen bestehen musste,

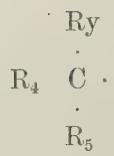


[1]) Ber. 27, 75.

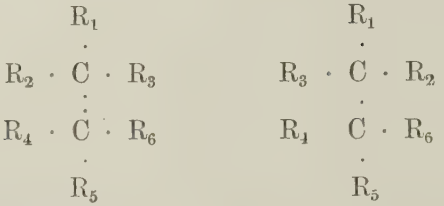
durchführen wollte, führte er es gemäss seiner Methode in das Bitartrat über und liess bei Wasserbadtemperatur krystallisieren. Als er aus den abgeschiedenen Krystallen nun die Base wieder in Freiheit setzte, erwies sich dieselbe als inactiv. Die grosse Bedeutung dieser Erscheinung konnte Ladenburg nicht entgehen. Es ist sein unvergängliches Verdienst, derselben auf den Grund gegangen zu sein. War die Spaltung bei höherer Temperatur ausgeblieben, so konnte sie bei niedrigerer Temperatur eintreten. Ladenburg liess also bei seinen weiteren Versuchen die Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen und erreichte dadurch thatsächlich eine Spaltung des β-Pipecolins. Was der Forscher früher nur vermutete, war dadurch in ihm zur Ueberzeugung geworden, der er durch folgende Worte Ausdruck verlieh: „Bei den ersten Versuchen erwies sich die Base als optisch inactiv, weil die Krystallisation auf dem Wasserbade geschah, und die Temperatur zu hoch war, d. h. die Umwandlungstemperatur niedriger liegt, als diejenige, bei welcher die Ausscheidung der Krystalle erfolgte.“ Ladenburg erklärt also das negative Resultat der Spaltung dadurch, dass sich bei höherer Temperatur aus seinem inactiven β-Pipecolin und der Rechts-Weinsäure ein einheitliches, chemisch individualisiertes System rechts-weinsaures β-Pipecolin bildet, also eine Verbindung, die zum Teil Racemkörper, zum Teil active Substanz, somit „partiell-racemisch“ ist. Diese partiellracemische Verbindung besitzt dann ebenso wie alle anderen Racemkörper eine Umwandlungstemperatur. Es ist also die Ansicht, dass sich aus einem racemischen Körper (Säure oder Base)



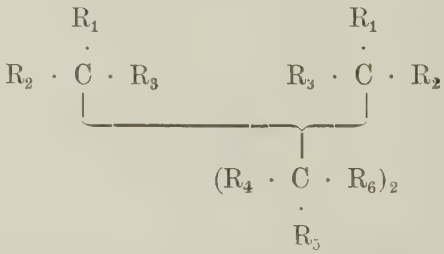
und einer activen Substanz (Base oder Säure)



in Lösung sofort zwei Salze



bilden, nicht mehr richtig, sondern es kommt einzig und allein auf den Umstand an, ob die Krystallisation oberhalb oder unterhalb der Umwandlungstemperatur stattfindet, um den partiellracemischen Körper



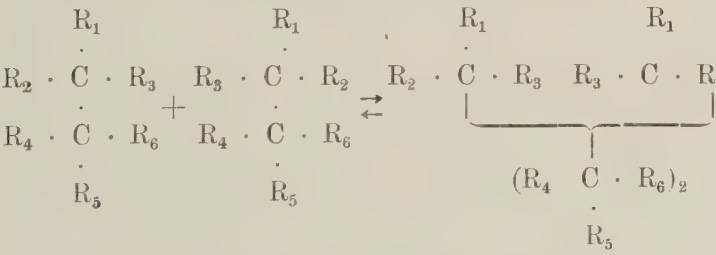
oder die gespaltenen Modificationen von obiger Configuration zu erhalten.

Nach dieser Theorie ist also der einzig wesentliche Unterschied zwischen der spontanen Spaltung durch Krystallisation und der durch active Verbindungen der, dass im Existenzfelde des Gemisches der gespaltenen Modificationen im ersten Falle den beiden entstehenden Verbindungen gleiche, im zweiten Falle aber verschiedene Löslichkeit zukommt. Dadurch ist nun wieder die leichtere und bequeme Ausführbarkeit der zweiten Methode bedingt.

Während nämlich im ersten Falle, zufolge der gleichen Löslichkeit beide Salze, z. B. rechts- und links-Natriumammoniumtartrat, nebeneinander krystallisieren und ihre

Trennung nur sehr schwierig und umständlich auf Grund der Lage gewisser hemiëdrischer Flächen bewerkstelligt werden kann, tritt bei Spaltung durch active Verbindungen eine wesentliche Erleichterung hinzu. Es sind, ausgenommen die Umwandlungstemperatur selbst, die beiden entstehenden Salze, vorausgesetzt, dass wir uns im Existenzfelde des Gemisches und nicht des Racemats befinden, von ungleicher Löslichkeit. Die Löslichkeitscurven divergieren umsomehr, je weiter wir von der Umwandlungstemperatur entfernt sind. Liegt nun, wie dies ja meist der Fall ist, dieser Umwandlungspunkt sehr hoch oder tief, so wird sich unter Umständen, und zwar nicht am seltensten, überhaupt nur die eine Modification abscheiden. In weniger günstigen Fällen genügt mehrmaliges Umkrystallisieren zur Reindarstellung derselben.

Was die Umwandlung solcher partiellracemischer Verbindungen anbelangt, so verläuft dieselbe ganz analog der bei Doppelzalzen und Racematen überhaupt, unter genau denselben Begleiterscheinungen und denselben Gesetzen folgend. Ein einfaches Schema hierfür wäre, abgesehen von etwa eintretender Krystallwasserabscheidung:



Ich hoffe, dass es mir hierdurch gelungen ist, kurz die Theorie Ladenburgs über partielle Racemie in fasslicher Form wiedergegeben zu haben. Emil Fischer trat nun diesen entwickelten Ansichten insofern entgegen, als er aus der Thatsache, dass Mannon- und Gluconsäure, sowie deren Kalksalze sich nicht mit einander verbinden, schloss, dass eine Neigung zur Bildung derartiger partiellracemischer Verbindungen nicht vorliege. Einerseits ist nun aber die

Affinität zwischen zwei Säuren wohl an und für sich geringer, als die zwischen Basen und Säuren, und zweitens hat Fischer im Existenzfelde des Gemisches gearbeitet.

Die ersten Untersuchungen, welche die Existenz partiellarracemischer Verbindungen bewiesen, führte Ladenburg[1]) gemeinschaftlich mit W. Herz bei der racemischen Pyroweinsäure durch. Sie fanden nämlich, dass beim Neutralisieren von racemischer Pyroweinsäure mit Chinin in heisser alkoholischer Lösung sowohl bei 0° als auch bei 30° ein Salz erhalten wurde, welches beim Zerlegen wieder inactive Säure regenerierte. Selbst bei mehrmaligem Umkrystallisieren des Salzes änderte sich die Inactivität der Säure nicht. Es wurde nachgewiesen, dass das auskrystallisierte inactive pyroweinsaure Salz nicht aus einem äquimolecularen Gemenge von rechts und links pyroweinsaurem Chinin bestand, da die Löslichkeiten sowie andere physikalische Eigenschaften verschieden waren, es lag also eine partiell racemische Verbindung vor.

Kurze Zeit nachher wies Ladenburg[2]) und Doctor die partielle Racemie beim neutralen Strychninracemat nach. Während die Umwandlungstemperatur bei der racemischen Pyroweinsäure nur insofern festgestellt werden konnte, als beim Krystallisieren bei 70° ein Salz erhalten wurde, dessen Säure in 10 % Lösung eine Drehung von 0,1° nach rechts ergab, gelang dies beim neutralen Strychninracemat mit Hilfe der Bremer-Frohwein'schen Differential-Tensimeters aufs glänzendste. Sie fanden, dass die Umwandlungstemperatur bei 29,5° liegt, d. h., dass das neutrale Strychninracemat bei dieser Temperatur in Rechts- und Links-Salz zerfällt nach der Gleichung:

$$2\,(r.\,H_6\,O_6\,.\,2\,C_{21}\,H_{22}\,N_2\,O_2\,.\,6\tfrac{1}{2}\,H_2\,O \rightleftarrows$$
$$d\,C_4\,H_6\,O_6\,.\,2\,C_{21}\,H_{22}\,N_2\,O_2\,.\,7\,H_2\,O + l.\,C_4\,H_6\,O_6\,.$$
$$2\,C_{21}\,H_{22}\,N_2\,O_2\,.\,3\tfrac{1}{2}\,H_2\,O + 2\tfrac{1}{2}\,H_2\,O.$$

[1]) Ber. 31, 525.
[2]) Ber. 31, 1969.

Das mit dem Bremer-Frohwein'schen Differential-Tensimeter beim racemischen Strychnintartrat gefundene Resultat wurde durch die bei diesem Salze und dem rechts und links Tartratgemische angestellten Löslichkeitsversuche hinreichend bestätigt, da durch letztere Versuche ein Schnittpunkt der Löslichkeitscurven bestimmt werden konnte, der nahe der Temperatur liegt, welche als Umwandlungstemperatur mit dem Tensimeter festgelegt worden war. Die dilatometrische Methode führte in diesem Falle zu keinem Resultate und es ist nicht ausgeschlossen, dass die bei der Verwandlung genanter Salze eintretende Volumänderung durch die Tension des dabei freiwerdenden Wassers vollkommen aufgehoben wird.

Van't Hoff führte ausser den drei genannten Methoden zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur noch eine elektrische, welche auf der Bildung einer Concentrationskette bei allen Temperaturen ausserhalb der Umwandlung beruht, und eine thermometrische an. Letztere ist nur anwendbar, wenn die Umwandlung genügend schnell erfolgt und am besten, wenn sie von einer se bedeutenden Wasserabspaltung begleitet wird, dass ein Schmelzen im Krystallwasser zu beobachten ist.

Experimenteller Teil.

Auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Ladenburg unternahm ich es nach der oben beschriebenen Methode an einigen Körpern zu bestimmen, ob sie racemische Verbindungen oder blosse Gemische seien.

Das Wesen dieser Methode besteht darin, dass man zunächst die Löslichkeit des inactiven Körpers bestimmt, dann setzt man eine kleine Menge einer der activen Componenten zu und überzeugt sich, ob die Löslichkeit sich geändert hat oder nicht. Aendert sich die Löslichkeit, so liegt ein Racemkörper vor, bleibt sie aber unverändert, so ist es notwendig, zu untersuchen, ob die Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes dreht, ist dies nicht der Fall, so liegt ein Gemisch der rechts- und links-Modification vor.

Auf diese Weise hat Ladenburg[1]) an einer Reihe von Körpern nachgemessen, dass sie wahre chemische Individuen sind. Im Anschluss an diese habe ich zuerst die Salze der Traubensäure untersucht. Die von G. Doctor[2]) angegebene Methode zur Bestimmung der Löslichkeit, habe ich wegen der mit ihr verbundenen Fehlerquellen durch Verdunsten der Flüssigkeit beim Durchsaugen der Luft, nicht gebrauchen wollen, trotzdem man mit ihr eine grössere Menge von Bestimmungen auf einmal bekommt. Der von diesen angegebene Apparat bestand im Wesentlichen aus einem langen schmalen Glascylinder, der mit einem zwei-

[1]) Ber. 32, 864.

[2]) Inaugural-Disserstation Breslau 1899.

fach durchbohrten Kork verschlossen war. Durch dessen Oeffnungen war ein gebogenes Glasrohr einerseits, eine bis in das am Boden des Cylinders liegende Salzgemisch andererseits reichende Pipette eingeführt. Das Lösungsmittel wurde über das Salz geschüttet, und ein Luftstrom in der Richtung Pipette, Salzgemisch, Lösung durchgesaugt. Ich hielt es für geeigneter, die Löslichkeitsbestimmung folgendermassen auszuführen. In einem grossen Thermostaten, der noch auf 1° genau reguliert werden konnte, befand sich eine runde Blechscheibe, an der man mehrere Gefässe einklemmen konnte. Die Scheibe wurde mit Hilfe einer Wasserturbine in Bewegung gesetzt. Zur Aufnahme der Lösung dienten Flaschen mit eingeschliffenen Stöpseln von 150 ccm Inhalt.

Salze der Traubensäure.

I. Traubensaures Natriumlithium.

$Na\,Li\,(C_4\,H_4\,O_6)\,2\,H_2\,O.$

5 g reine Traubensäure wurden mit einer reinen Natriumcarbonatlösung genau neutralisiert und dann wieder 5 g Traubensäure mit Lithiumcarbonatlösung ebenfalls genau neutralisiert. Die beiden Lösungen wurden gemischt und filtriert. Das Filtrat wurde im Vacuum-Exsiccator zur Krystallisation gebracht. Nach einiger Zeit zeigten sich grosse durchsichtige würfelförmige Krystalle, die immer grösser wurden. Die erhaltenen Krystalle wurden von der Mutterlauge abgesaugt und nochmals umkrystallisiert und im Exsiccator getrocknet. Das Krystallwasser dieses Salzes wurde bei 110° bestimmt. Es ergab sich bei:

I. 1,3456 g Substanz 0,2305 H_2O = 2 Mol. H_2O
II. 1,1224 g „ 0,1892 H_2O = 2 Mol. H_2O
III. 1,4730 g „ 0,2464 H_2O = 1,98 Mol. H_2O.

Das racemische Natriumlithiumtartrat krystallisiert demnach mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurde drei Mal mit je 5 g Salz bei 20° ausgeführt. Die mit Salz und Wasser

beschickten Flaschen wurden 20 Stunden im Thermostaten bei 20° geschüttelt. Nachdem die Lösungen, die sich im Thermostaten befanden, sich geklärt hatten, zeigte sich ein Bodensatz und darüber eine ganz klare Lösung und zwar eine gesättigte. Die Lösungen wurden mit einer 10 ccm Pipette abgehoben, in ein vorher gewogenes Wägegläschen mit eingeschliffenen Deckel gefüllt und gewogen. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft und der Rest des Wassers durch vorsichtiges Trocknen im Luftbade bei 110° entfernt und solange getrocknet bis constantes Gewicht erzielt wurde.

In 100 Teilen Wasser lösten sich:

I. 19,945 g
II. 19,987 g } Mittelwert 19,965 g
III. 19,963 g

traubensaures Natriumlithium.

In derselben Weise wie das Racemat wurde das rechts-weinsäure Natriumlithium, sowie die folgenden Salze der Traubensäure und der rechts-Weinsäure dargestellt und behandelt.

Rechts-weinsaures Natriumlithium.

$$Na\,Li\,C_4\,H_4\,O_6 . H_2\,O.$$

Dieses Salz krystallisiert in kleinen weissen Nädelchen und enthält Krystallwasser. Bei der Krystallwasser-bestimmung wurden folgende Zahlen gefunden:

I. 1,1540 g Substanz enthalten 0,1124 H_2O = 0,97 Mol. H_2O
II. 1,6049 g „ „ 0,1523 H_2O = 1,03 Mol. H_2O.

Das rechts-weinsäure Natriumlithium enthält also ein Molekül Krystallwasser.

Ein kleiner Teil dieses Salzes wurde zu der gesättigten Lösung von racemischen Natriumlithium-Salz hinzugefügt und nochmals 20 Stunden bei derselben Temperatur geschüttelt. Die klare Lösung wurde polarisiert und eine Drehung von 0,8° nach rechts beobachtet.

Die Löslichkeitsverhältnisse hatten sich wesentlich ver-

ändert. Nach völligem Trocknen ergaben sich folgende Zahlen:

In 100 Teilen Wasser lösten sich:

I. 22,531 g
II. 22,582 g } Mittelwert 22,546 g
III. 22,526 g

des Salzgemisches.

Es zeigt sich also, dass nach Zugabe des rechts-Natriumlithiumtartrats zu der Lösung des racemischen Salzes

$$22{,}546 - 19{,}965 = 2{,}581 \text{ g}$$

Salz mehr in 100 g Lösung enthalten waren, als bei der alleinigen Anwesenheit des inactiven Natriumlithiumtartrats. Es ist dies ein Beweis dafür, dass das inactive Salz thatsächlich ein wahres Racemat ist. Wäre dies nicht der Fall, so müsste bei beiden Reihen von Bestimmungen das Wasser von den Salzen gleichviel lösen, da auch im ersten Falle das Vorhandensein des Bodenkörpers eine Garantie für die vollkommene Sättigung giebt und bei einem Gemisch von rechts- und links-Salz die Zugabe eines weiteren Ueberschusses von rechts-Salz keinen Einfluss ausüben könnte.

II. Traubensaures Kaliumlithium.

$$K.Li(C_4H_4O_6) + H_2O.$$

Von diesem Salze, das schon von Scacchi[1]) dargestellt worden ist, und welches clinorhombische Krystalle bildet, enthielt die bei 20° gesättigte Lösung, die ebenfalls durch ein 20 stündiges Schütteln im Thermostaten erzielt wurde, in je 100 g Lösung,

35,163 g
35,214 g } das ist im Durchschnitt 35,186 g
35,183 g

Nach Zusatz des rechts-weinsauren Kaliumlithiums, das mit einem Molekül Wasser[2]) in rhombischer Form krystal-

[1]) Memoire d. Acc. di Napoli t. VII, 1867.
[2]) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, B. XIII, S. 167.

liesiert, zur Lösung des inactiven Salzes, ergab sich, dass bei der Sättigung der Lösung in 100 g enthalten waren:

I. 37,829 g
II. 37,840 g } ein Mittelwert also 37,821 g
III. 37,794 g

des Salzgemisches. Auch hier zeigte sich bei den beiden Reihen von Löslichkeitsbestimmungen, nämlich bei denen des racemischen Salzes und denen des rechts und racemischen Salzes eine Differenz von

$$37{,}821 - 35{,}186 = 2{,}635 \text{ g.}$$

Es lag auch hier, wie deutlich daraus hervorgeht, in dem inactiven Kaliumlithiumtartrat eine wahre racemische Verbindung vor. Dieser Beweis fand noch seine Bestätigung darin, dass die gesättigte Lösung des Salzgemisches im Polarimeter bei einer Rohrlänge von 1 dm. einen Ablenkungswinkel von 0,5° nach rechts zeigte.

III. Traubensaures Ammoniumlithium.

$$NH_4\,Li\,(C_4\,H_4\,O_6) + H_2\,O.$$

Dieses Salz wurde ebenfalls von Scacchi[1]) dargestellt. Es krystallisiert wie das Kaliumlithium-Salz clinorhombisch in weissen Nadeln.

100 g gesättigte Lösung enthalten davon:

I. 13,078 g
II. 13,125 g } durchschnittlich 13,104 g Salz.
III. 13,109 g

Rechtsweinsaures Ammoniumlithium

$$NH_4\,Li\,(C_4\,H_4\,O_6) + {}^1/_2\,H_2\,O$$

wurde in kleinen säulenförmigen Krystallen erhalten, die sich als krystallwasserhaltig erwiesen.

1,6474 Salz enthielten 0,0859 g H_2O = 0,51 Mol. Wasser
1,1643 „ „ 0,0621 g H_2O = 0,53 „ „

Dieses Salz enthält also $^1/_2$ Molekül Krystallwasser und ist demnach: $NH_4\,Li\,(C_4\,H_4\,O_6)\,.\,{}^1/_2\,H_2\,O$.

[1]) Memorie d. Acc. di Napoli, t. VII, 1867.

Nach Zugabe dieses Salzes zur gesättigten inactiven Lösung erhielt ich folgende Resultate:

In 100 g Lösung waren enthalten:

I. 14,163 g
II. 14,214 g } im Durchschnitt 14,186 g
III. 14,182 g

des Salzgemisches. Auch hier zeigt sich eine Zunahme der Löslichkeit im Verhältnis zur ersten Versuchsreihe um:

$$14{,}186 - 13{,}104 = 1{,}082 \text{ g.}$$

Es ist dies ein Beweis, dass auch dieses Salz bei 20° als Racemat in Lösung existiert. Zum Ueberflusse wurde noch constatiert, dass die Lösung bei Zugabe des rechts-Salzes eine deutliche Drehung nach rechts im Polarimeter aufwies.

IV. Traubensaures Kaliumnatrium.

$$K\,Na\,(C_4\,H_4\,O_6) + 4\,H_2\,O.$$

Dieses Salz, das 4 Moleküle Krystallwasser enthält und triklin krystallisiert, wurde zuerst von Wyrouboff[1]) untersucht. Er zeigte, dass das Kaliumnatriumracemat ein vollkommenes Analogon des traubensauren Natriumammoniums ist, welches unterhalb 27° als Gemisch, oberhalb dieser Temperatur als Racemat existiert.

Ladenburg[2]) benutzte auch dieses Salz, um den Nachweis zu führen, dass bei Mischungen von rechts- und links-Salz sich durch einen fernern Zusatz der einen Componen keine Aenderung der Löslichkeit eintritt. Er krystallisierte das inactive Natriumammoniumtartrat bei 12° und bestimmte seine Löslichkeit bei derselben Temperatur ohne und mit Zusatz des rechts-Natriumammoniumtartrats. Die Löslichkeit blieb in beiden Fällen dieselbe und es war auch dadurch der Beweis erbracht, dass das inactive Natriumammoniumtartrat unterhalb 27° in der Lösung als Gemisch der beiden Componenten vorhanden ist.

[1]) Ann. de chim. et de phys. (6) 9, 232.
[2]) Ber. 32, 864.

Die Existenz des inactiven Kaliumnatriumtartrats in Berührung mit der Lösung ist ebenfalls durch zwei Umwandlungen bedingt, nur finden diese bei Temperaturen statt, die viel weiter auseinanderliegen. Bei der niedrigeren Temperatur wird Wasser unter Zerfall in links- und rechts-Kaliumnatriumtartrat aufgenommen, bei der höheren wird das Doppelracemat in die Einzelracemate gespalten. Zwischen diesen beiden äussersten Grenzen liegt, falls die Bildung von Kaliumnatriumracemat ausbleibt, eine dritte Umwandlungserscheinung, die in einer directen Verwandlung der links- und rechts-Tartratmischung in die beiden Einzelracemate besteht, und zwar nach folgenden Formeln. Bei etwa -6^0 spaltet sich das Doppelracemat in rechts- und links-Tartrat

$$2\ (K\,Na\,C_4\,H_4\,O_6\ .\ 4\ H_2\,O) =$$
$$(K\,Na\,C_4\,H_4\,O_6\ .\ 3\ H_2\,O)_2 + 2\ H_2\,O.$$

Bei 41^0 spaltet sich das Doppelracemat in die Einzelracemate nach der Gleichung:

$$2\ (K\,Na\,C_4\,H_9\,O_6\,.\,3\,H_2\,O)_2 =$$
$$2\,Na_2\,C_4\,H_4\,O_6 + K_2\,C_4\,H_4\,O_6\,.\,2\,H_2O)_2 + 8\,H_2\,O.$$

Die Umwandlung von Rechts- und Linkstartrat in Einzelracemate findet bei einer Temperatur von 33^0 statt, nach der Formel:

$$4(K\,Na\,C_2\,H_4\,O_6) =$$
$$2\,Na_2\,C_4\,H_4\,O_6 + (K_2\,C_4\,H_4\,O_6\,.\,2\,H_2O)_2 + 12\,H_2O.$$

Ich liess das inactive Kaliumnatriumtartrat bei Zimmertemperatur (15—20^0) krystallisieren und erhielt, wie aus den Formeln zu ersehen ist, das racemische Salz. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 20^0 ausgeführt und ergaben in drei Versuchen:

In 100 g Lösung befanden sich:

62,880 g,
62,775 g, } im Durchschnitt 62,839 g.
62,853 g,

Salz.

Das rechts-weinsaure Kaliumnatrium (Seignettesalz nach seinem Entdecker)

$$KNa\,C_4H_4O_6 + 4\,H_2O,$$

welches grosse rhombische Säulen bildet, wurde der gesättigten Lösung des racemischen Salzes zugesetzt. Die Löslichkeit stieg dabei so, dass auf je 100 Teile Lösung:

63,52 Teile
63,48 „
63,49 „
} im Durchschnitt 63,496

Teile Salzgemisch kamen.

Zur Bekräftigung des hierdurch gefundenen Nachweises, dass ich in dem untersuchten i-Kaliumnatriumtartrat ein Racemat vor mir hatte, beobachtete ich die Lösung in Bezug auf ihre optische Activität und constatierte, wie bei den übrigen Salzen, eine deutliche Rechtsdrehung.

Mit dem Studium der angeführten Salze und der Anwendung des von Ladenburg angegebenen Kriteriums auf dieselben, beschloss ich meine Beobachtungen an den Doppelsalzen der Traubensäure. Ich möchte nur noch erwähnen, dass Ladenburg sein Erkennungszeichen für Racemkörper an der Traubensäure zuerst erprobt hatte, so dass die angeführten Beobachtungen zur Brauchbarkeit der Methode einen weiteren Beitrag liefern dürften.

Zunächst wandte ich mich dann zur Beobachtung einiger Salze der Pyroweinsäure. Der Nachweis, dass diese Säure eine racemische Verbindung ist, wurde ebenfalls von Ladenburg[1]) erbracht. Mir lag daran, die racemische Natur dieser bei einigen Salzen der Pyroweinsäure wiederzufinden.

Da ich zur Ausführung der von Ladenburg angegebenen Methode, die ich auch hier zu Hilfe zog, eine active Componente brauchte, führte ich die Spaltung der Pyroweinsäure nach Ladenburg aus.[2]) Die zur Spaltung angewandte Pyroweinsäure hatte einen Schmelzpunkt von 117—118°. Sie wurde in saures Strychninsalz verwandelt, indem die Base in gleicher Molekülzahl gelöst und das Salz langsam krystallisieren gelassen. Das erhaltene Salz wurde mehr-

[1]) Ber. 32, 864.
[2]) Ber. 28, 1170.

mals aus Wasser umkrystallisiert und es hatte einen Schmelzpunkt von 186°. Das Stychninsalz wurde mit Ammoniak zerlegt, das erhaltene Ammoniumsalz durch Schwefelsäure zersetzt und die freie Rechts-Pyroweinsäure mit Aether ausgeschüttelt. Die resultierte Säure schmolz bei 115° übereinstimmend mit den Angaben von Ladenburg.

V. Neutrales racem. pyroweinsaures Kalium.

$$K_2\,C_5\,H_6\,O_4 + H_2\,O.$$

Das in kleinen Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser erhaltene Salz, wurde zuerst von Claus dargestellt.[1])

Die Löslichkeit in Wasser war bei diesem Salz so, dass auf je 100 Teile Lösung:

56,38 Teile
56,33 „
56,27 „
} durschnittlich 56,33 Teile

Salz kamen.

Nach Zusatz von neutralen rechts pyroweinsaurem Kalium, das in weissen Blättchen krystallisiert, zur gesättigten Lösung des neutralen Salzes der inactiven Säure wurde in je 100 Teilen Lösung:

57,67,
57,59,
57,58,
} im Mittel 57,61 Teile

Salz gefunden. Es war somit gegen die vorhergegangenen Bestimmungen die Löslichkeit um 57,61 — 56,33 = 1,28 g Salz auf 100 g Lösung gestiegen. Das neutrale inactive pyroweinsaure Kalium ist demnach im Einklange mit den Beobachtungen Ladenburgs bei der Pyroweinsäure eine racemische Verbindung. Bei der Lösung des Gemisches wurde eine Rechtsdrehung polarisierten Lichtes beobachtet.

Aehnlich wie das vorhergegangene Salz wurde das folgende untersucht.

[1]) Ann. d. Chemie 191, 42.

VI. Neutrales racem. pyroweinsaures Natrium.

$Na_2\,C_5\,H_6\,O_4 + 6\,H_2\,O.$

Krystallisiert in weissen Nädelchen und enthält 6 Moleküle Krystallwasser.[1]) Von diesem Salze wurde in 100 g gesättigter Lösung nachgewiesen:

39,75 g,
39,70 g,
39,72 g,
} durchschnittlich 39,72 g

Salz. Das neutrale rechts pyroweinsaure Na. wurde in kleinen Krystallen erhalten und der Lösung des inactiven neutralen Salzes zugesetzt. Ich fand dann in 100 Teilen Lösung

41,06 Teile
41,13 „
41,10 „
} durchschnittlich 41,09 Teile

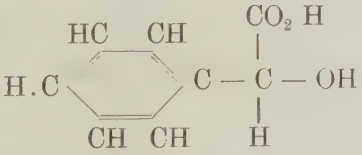
Salz, also eine Vergrösserung der Löslichkeit um

$41{,}09 - 39{,}72 = 1{,}37$ g auf 100 g Lösung.

Die Lösung des Gemisches war optisch activ geworden und zwar rechtsdrehend. Analog dem vorhergegangenen ist auch dieses Salz als ein wahrer Racemkörper anzusehen.

Um mich mit einer anderen Art von chemischen Körpern zu beschäftigen, begnügte ich mich mit den Untersuchungen der beschriebenen sechs Salze der beiden racemischen Säuren und ging dazu über, bei einigen Säuren, für welche noch keine definitive Entscheidung gefallen war, deren racemische Natur nachzuweisen.

VII. Mandelsäure $= C_6\,H_5{-}CH(OH)\,CO_2\,H.$



Sie entsteht beim Verseifen von Benzaldehyd-Cyanhydrin,

[1]) Ann. der Chemie 66, 79.

das aus Benzaldehyd und Blausäure dargestellt wird.[1]) Die so erhaltene Mandelsäure ist optisch inactiv und wird auch Paramandelsäure genannt. Sie krystallisiert in rhombischen Tafeln oder Prismen und schmilzt bei 118°. Wie aus der Constitutionsformel ersichtlich, besitzt die Mandelsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und sie existieren demnach noch zwei optisch active Modificationen, die beide durch Spaltung des Cinchoninsalzes der synthetischen Mandelsäure von Lewkowitsch[2]) erhalten worden sind. Allerdings erhält man eine Krystallisation nur dann, wenn man mit rechts-mandelsaurem Cinchonin einimpft, von dem Lowkowitsch sagt, dass es ausserordentlich schwer durch Eindampfen etc. zu erhalten ist. Da mir kein Impfkrystall zur Verfügung stand, so musste ich mich bemühen, einen solchen darzustellen. Alle Versuche, aus anderen Lösungsmitteln, wie aus Wasser, einige Krystalle zu erzielen, waren vergebens.

Ich versuchte dies mit Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Ligroin. Endlich gelang es mir nach mehreren Wochen aus der wässrigen Lösung, die sehr oft ein Oel absetzte, nach dem Abfiltrieren von diesem eine Krystallisation von rechts-mandelsaurem Cinchonin zu erhalten. Aus diesem wurde nach dem Umkrystallisieren durch Ammonium- und Bleisalz die freie rechts-Mandelsäure erhalten, das bei 133° schmolz. Uebrigens hat in letzter Zeit Rimbach auf den Rat Marckwalds[3]) durch Aussalzen mit Kochsalz aus mandelsaurem Cinchonin-Lösung Krystalle von salzsaurem Cinchonin erhalten, die in die mandelsaure Cinchoninlösung eingetragen thatsächlich eine Krystallisation von rechts-mandelsaurem Cinchonin bewirkten. Die Wirkung erklärt sich wohl dadurch, dass das salzsaure Cinchonin kleine Mengen rechts-mandelsaure Cinchonin-Krystalle auf sich niedergeschlagen hatte.

---

[1]) Ann. d. Chemie 18, 310.
[2]) Ber. 16, 1565, 2721.
[3]) Ber. 32, 2385.

Von der inactiven Mandelsäure wurden in 100 g gesättigter Lösung bei 20° folgende Löslichkeitsverhältnisse nachgewiesen:

15,94 g
15,98 g } im Durchschnitt 15,93 g Salz.
15,89 g

Die rechts-Mandelsäure krystallisiert monoklinhemimorph und schmilzt bei 133°.[1])

Nachdem der gesättigten Lösung der inactiven Mandelsäure eine kleine Menge der rechts-Säure zugesetzt worden war, zeigte sich, dass in 100 g Lösung, die im Polarimeter deutlich rechts drehend war,

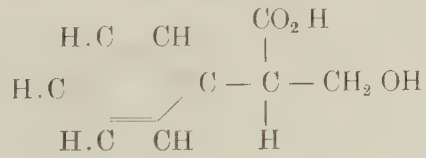
19,152 g
19,183 g durchschnittlich = 19,166 g
19,164 g

Säure enthalten waren.

Die Werte bei den Löslichkeitsbestimmungen wurden sowohl durch Wägung des Rückstandes beim Trocknen, als auch durch Titration mit verdünnter Kalilauge bestimmt.

Nach diesen Beobachtungen muss die synthetische Mandelsäure als eine racemische Säure angesehen werden.[2])

VIII. Tropasäure = $C_9 H_{10} O_3$.



Diese Säure entsteht beim Erwärmen von Atropin mit Barytwasser auf 60° wobei sich das Atropin in Tropasäure und Tropin spaltet nach der Gleichung:

---

[1]) loc. cit.

[2]) Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien in den Berichten 32, 2385 eine ausführliche Abhandlung von Rimbach über die Mandelsäure, in welcher mit meinen Versuchen übereinstimmende Resultate angegeben wird.

$C_{17} H_{23} NO_9 + H_2 O = C_9 H_{10} O_3 + C_8 H_{15} NO$.[1])

In gleicher Weise zerfällt, nach Ladenburg,[2]) das isomere Hyoscyamin. Sie ist eine α-Phenyl-β-oxypropionsäure und krystallisiert aus wässriger Lösung in Nadeln, beim langsamen Verdunsten in Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 117—118°. Da die Tropasäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, so muss sie sich in ihre beiden Componenten spalten lassen und in der That gelang Ladenburg[3]) durch krystallisieren des Chininsalzes die Gewinnung der beiden optischen Isomeren.

In Beilsteins „Handwörterbuch der organischen Chemie" wird die Tropasäure als ein Gemisch der beiden Componenten angenommen. Es lag mir daran, auch hier die racemische Natur dieser Säure nachzuweisen und zog die bei der Traubensäure und einigen Salzen derselben angewandte, von Ladenburg angegebene Methode zur Hilfe. Es gelang mir in der That nachzuweisen, dass die Tropasäure eine wahre racemische Verbindung ist. Die folgenden Versuche haben mir diese Ueberzeugung verschafft.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen der inactiven Tropasäure in Wasser fand ich folgende Werte.

Auf je 100 Teile Lösung kamen:

1,978 Teile
1,983 „
1,964 „
} durchschnittlich 1,975 Teile

Tropasäure. Auch hier kam mir zu Gute, dass der untersuchte Körper eine Säure war, und es war mir möglich, Controllbestimmungen anzustellen. Ich titrierte die gesättigten Lösungen mit einer verdünnten Natronlauge und erhielt dieselben Werte. Durch Zusatz von links-Tropasäure vom Schmelzpunkt 123°, welche ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Geheimrat Ladenburg verdanke, zur gesättigten Lösung der inactiven Säure, veränderte sich die Löslichkeit, so dass sich in 100 Teilen Lösung

[1]) Ann. d. Chemie 138, 233.
[1]) Ber. 13, 254.
[2]) Ber. 22, 2591.

2,406 Teile
2,410 „ } durchschnittlich 2,408 Teile

Tropasäure befanden.

Auch hier wurde das Gehalt der Säure in Lösungen durch Wägung der trocknen Rückstände und Titration festgestellt.

Die optische Analyse ergab eine Linksdrehung von 0,2° im dm. Rohre.

Diese Beobachtung, sowie die Thatsache, dass bei Gegenwart der einen Componente sich in 100 g Lösung 2,408 g — 1,975 = 0,433 g Säure mehr befanden als bei Abwesenheit derselben, bestätigen im Gegensatz zur Annahme in Beilsteins „Handwörterbuch der Chemie“, dass die inactive Tropasäure eine racemische Verbindung ist.

Lebenslauf.

Ich, Israel Schlossberg, mosaischer Confession, Sohn des Kaufmann Leib Schlossberg, bin in Bobruisk am 21. November 1875 geboren und besuchte daselbst die Realschule. Nach Absolvierung derselben wandte ich mich nach Deutschland, wo ich mich in Pfungstadt an einer Realschule der Schlussprüfung unterzog. Seit Ostern 1894 studierte ich an den Universitäten Berlin und Breslau Naturwissenschaften, speziell Chemie. Am 23. Mai bestand ich das Examen rigorosum. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

E. du Bois-Reymond, Brückner, F. Cohn, Dilthey, Ebbinghaus, E. Fischer, Frech, Gabriel, v. Gizycki, Hertwig, Heydweiller, Ladenburg, Landolt, Liebermann, O. E. Meyer, Paulsen, Pinner, Pringsheim, Simmel, W. Stern.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Eine einwandsfreie und sicher begründete Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte fester Körper ist noch nicht bekannt.
2. Eine wässrige Ammoniaklösung enthält wahrscheinlich nur geringe Mengen des Ammoniumhydroxydes NH_4OH und hauptsächlich das unveränderte Molekül NH_3.
3. Der Ursprung der Salze in den abflusslosen Seen ist auf Gesteinsverwitterung zurückzuführen.
4. Die Vergletscherung des Riesengebirges ist eine selbstständige und hat keinen Zusammenhang mit der Vergletscherung der norddeutschen Tiefebene.